Varmamotti

1. Lögmálið var endurritað sem

$$dU = TdS - pdV$$

$$\to U = U(S,V)$$

Ef S og V er haldið föstu

$$\to dU = 0$$

Einnig fæst

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Því gildir fyrir ferli í föstu rúmmáli V (isochoric)

$$dU = TdS$$

Fyrir jafngengt ferli

$$dQ = TdS$$

$$\to dU = dQ_{rev} = C_V dT$$

$$\to \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

En hvernig gætum við lýst kerfum með fast p?

Vermi (Enthalpy)

$$\boxed{H = U + pV}$$

Í raun eru notuð öll Legendre ummyndun á U t.þ.a. skipta um breytur

$$dH = \overbrace{Tds - pdV}^{dU} + pdV + Vdp$$

$$= Tds + Vdp$$

$$\rightarrow H = H(S,p)$$

fyrir jafnþrýsti ferli (isobaric) ②

$$dH = Tds$$

fyrir jafngengt ferli $Tds = đQ_{rev}$

$$dH = đQ_{rev} = C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

fyrir jafngengt og jafnþrýsti ferli er H varminn tekinn upp í kerfið (þ.v. vermi)

Tilraunir í lofti í efnafræði eru jafnþrýsti tilraunir

Ef S og p eru bæði
fastar fast $dH = 0$

$$dH = Tds + Vdp$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

Bæði U og H háða fyrir
að S er ekki einföld
breyta seða stiki að
styra í tilraun

$\longrightarrow$

Mætti Helmholtz F

$$\boxed{F = U - TS}$$

$$dF = \overbrace{Tds - pdV}^{dU} - Tds - SdT$$

$$= -SdT - pdV$$

$$\longrightarrow F = F(T, V)$$

fyrir jafnhita ferli (isothermal)

$$dF = -pdV$$

$$\rightarrow \Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$\Delta F > 0$: jafngeng vinna umhverfis á kerfið

$\Delta F < 0$: — " — kerfis á umhverfið

sjáum bráðlega að
F tákni max vinnu
sem hægt er að fá úr
kerfi við fast hitastig

$$dF = -SdT - pdV$$

því fæst

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

ef V og T eru fastar
fæst $dF = 0$

Mætti Gibbs, G

$$\boxed{G = H - TS}$$

$$\rightarrow dG = \overbrace{TdS + Vdp}^{dH} - TdS - SdT$$

$$= -SdT + Vdp$$

$$\rightarrow G = G(T, p)$$

fyrir fast T og p fæst $dG = 0$
G er varðveitt í jafn-hita og
þrýstings ferlum

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V , \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_V$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P$$

eru Gibbs-Helmholtz-jöfnurnar, þægilegar fyrir efnafræði . . . .

Skorður

Athugum kerfi með fast rúmmál V við fast T vegna tengsla við umhverfið

Ef $\text{đ}Q$ kemur inn í kerfið breytist óreiða umhverfis

$$dS_0 = -\frac{\text{đ}Q}{T}$$

og alheims

$$\overbrace{dS}^{\text{Kerfi}} + dS_0 \geq 0$$

$$\rightarrow \quad dS - \frac{\text{đ}Q}{T} \geq 0$$

eða

$$TdS \geq \text{đ}Q$$

fyrsta lögmálið

$$dU = \text{đ}Q + \text{đ}W$$

$$TdS \geq dU - \text{đ}W$$

umröðum

$$\text{đ}W \geq dU - TdS$$

T er fast

$$\rightarrow dF = d(U - TS) = dU - TdS$$

$$\text{đ}W \geq dF$$

Vinna á kerfinu eykur móti Helmholtz eða frjálsu orku Helmholtz

Í jafngengu ferli

$$đW = dF$$

Dæmi: olía brennd

„Frjálsa orkan" er þá Stilgreind í samræmi við skorður á kerfinu

Í föstu rúmmáli → olía og loft

→ Helmholtz F

Ef í opnu kerfi við fast p

→ Gibbs G

---

skoðum almennar

Kerfi leyfir varmaflutning til og frá umhverfi og vinnu. Haldið við T_0 og p_0

fyrsta lögmálið

$$đQ = dU - đW - \underbrace{(-p_0 dV)}_{\text{mekanísk vinna umhverfis}}$$

Varmi inn í kerfið → óreiðuaukning þess

$$T_0 dS \geq đQ$$

→ $$đW \geq dU + p_0 dV - T_0 dS$$

Skilgreinum tiltæka orku

$$A = U + p_0 V - T_0 S$$

framsetning A mun breytast með skorðum á kerfinu

p_0 og T_0 eru fastar

→ $dA = dU + p_0 dV - T_0 dS$

og því fæst

$$đW \geq dA$$

Mekanískt einangrað kerfi

→ $\boxed{dA \leq 0}$

jafnvægi næst með því að A lágmarkast

Flokkum skorður

V fast og $đQ = 0$

$$dU = 0$$

→ $dA = -T_0 dS$

$dA \leq 0 \rightarrow dS \geq 0$

Því þarf að hámarka S til að finna jafnvægisástandið

V og T fast

$$dA = dU - T_0 dS \leq 0$$

$$dT = 0$$

$$dF = dU - T_0 dS - S dT$$
$$= dU - T_0 dS$$

$$\rightarrow dA = dF \leq 0$$

Verðum að lágmarka F til að finna jafnvægisástandið

p og T fast

$$dA = dU - T_0 dS + p_0 dV \leq 0$$

$$G = H - TS \qquad (H = U + pV)$$

$$dG = dU + p_0 dV + V dp - T_0 dS - S dT$$
$$= dU - T_0 dS + p_0 dV$$

$$\rightarrow dA = dG \leq 0$$

Verðum að lágmarka G til að finna jafnvægisástandið

Algengt er að tilraunir í efnafræði séu við fastan þrýsting

$$\Delta H = \Delta Q$$

er varminn í jafngengu ferlinu sem bætt er í kerfið

$\Delta H < 0$: útvermið

$\Delta H > 0$: innvermið

Virkjunarorka getur flækt myndina Getum þurft að skoða betur G hér.

Vensl Maxwells

'Astandsbreyta eða fall $f(x,y)$

$$\to \quad df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$F_x(x,y)\,dx + F_y(x,y)\,dy$ er nákvæm afleiða ef $\overline{F} = \overline{\nabla} f$

$$F_x = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad F_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

þá gildir líka að $\overline{\nabla} \times \overline{F} = 0$

$$\to \quad \therefore \; \hat{z}\left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right) = 0$$

$$\to \quad \left(\frac{\partial F_y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F_x}{\partial y}\right)_x$$

Beitum $\quad G = G(T,p)$

$$dG = -S\,dT + V\,dp$$

og

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

því er

$$\begin{cases} S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

$$\boxed{-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

frekari verða eru

$$\boxed{\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p
\end{aligned}}$$

?

jafnþrýsti hitaþensla

leiða út <-> ekki leggja á minnið

Dæmi

finna jöfnur fyrir $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ og $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$

í breytum p, V og T

þó afleiðan sem skilgreini C_p sé tekin við fast p getur C_p verið fall af p

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Reynum

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T$$

$$= T\left(\frac{\partial}{\partial T}\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\text{Maxwell}}$$

eins fæst

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

fyrir kjörgas eru báðar stærðirnar 0, en þurfa ekki að vera það fyrir raungas